

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 61/02, 61/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/35987
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08830		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. November 1999 (17.11.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 57 661.7 15. Dezember 1998 (15.12.98) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): VANDERZANDE, Dirk [BE/BE]; Parklaan 22, B-3740 Bilzen (BE). GELAN, Joanes [BE/BE]; Poreistraat 16, B-3600 Genk (BE). VAN BREEMEN, Albert [NL/NL]; Bastenakenlaan 7, NL-5628 XA Eindhoven (NL). VAN DER BORGH, Michael [BE/BE]; Beirenmolenstraat 24, B-2300 Turnhout (BE). ISSARIS, Anna [BE/BE]; Haagdoornlaan 17, B-3511 Kuringen (BE). LUTSEN, Laurence [FR/FR]; Appartement 16, 65, rue Gustave Fontaine, F-59210 Coudekerque-Branche (FR). DE KOK, Margreet [NL/NL]; Bastenakenlaan 7, NL-5628 XA Eindhoven (NL). KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: METHOD OF PRODUCING DERIVATIVES OF POLYARYLENE VINYLENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DERIVATEN DES POLYARYLENVINYLEN

(57) Abstract

The invention relates to a selected method of producing polyarylene vinylene. Said conjugated polymers can be used in electroluminescence methods.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein ausgewähltes Verfahren zur Herstellung von Polyarylenvinylenen. Diese konjugierten Polymere sind für Elektrolumineszenzanwendungen geeignet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Polyarylenvinylen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylenvinylenen. Diese konjugierten Polymere sind unter anderem für Elektrolumineszenzanwendungen geeignet.

10 Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien 15 völlig befriedigend gelöst werden.

15 Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz (EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

20 Neben anorganischen Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare, organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

25 In der EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 sind Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind 30 Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

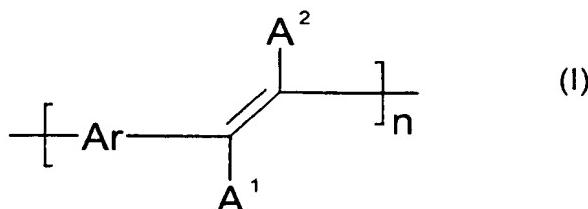
35 Eine typische Vorrichtung nach EP-A-0,423,283 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der mindestens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktsschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktsschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines

elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 ist als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinylen) beschrieben, welches mit Alkyl-, Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert werden kann. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien untersucht worden und gerade dialkoxy-substituierte PPVs sind schon sehr weit in Richtung Anwendungsreife hin optimiert worden (vgl. z. B. J. Salbeck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1667). Allerdings kann die Entwicklung derartiger Polymere keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden. So sind unter anderem immer noch Verbesserungen hinsichtlich der Lebensdauer, der Beständigkeit und auch der erzielbaren Farbe nötig. Die am weitesten entwickelte obengenannte Polymerklasse, Dialkoxy-PPV, ist nämlich nur zur Emission orangefarbenen Lichtes geeignet.

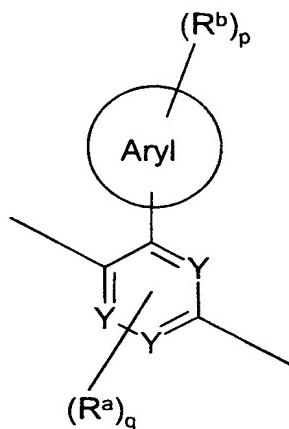
Die vorstehenden Polymeren sind nur in unbefriedigender Ausbeute zugänglich. Typische Polymerisationen ergeben typischerweise Ausbeuten von nur 70 % der Theorie, oft sogar nur weniger als 50 %.

Es besteht daher ein großer Bedarf an wirtschaftlichen Verfahren zur Herstellung von Polyarylenvinylenen.
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren der Formel (I)



worin Ar die Bedeutung Ar¹ und/oder Ar² annehmen kann und

- Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₃-C₂₀-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann, bedeutet,
 5 Ar² für einen Rest der Formel



steht bei dem

- Y gleich oder verschieden, CH oder N;
 10 Aryl eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R^a, R^b gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, CN, F, Cl oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R^a substituiert sein kann;

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H bedeuten

20 A⁻ ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

q 0, 1 oder 2;

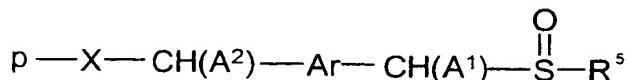
p 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeutet,

A¹, A² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen C₁ bis C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten

25 n 5 bis 50000, vorzugsweise 10 bis 20000, insbesondere 10 bis 15000

umfassend die Maßnahmen

- a) Umsetzung von mindestens einem Monomeren der Formel (II)



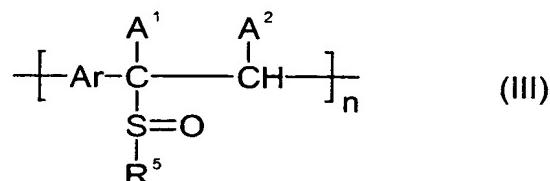
worin

Ar die unter Formel (I) genannte Bedeutung hat,

X eine Abgangsgruppe, und

R^5 ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

mit einer Base in Gegenwart eines Alkohols als Lösungsmittels zur Verbindung der Formel (III)



worin Ar , A^1 , A^2 , R^5 und n die vorstehende Bedeutung haben,

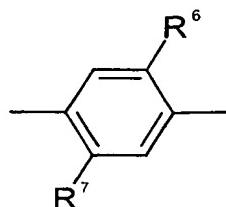
- b) Erwärmen der Verbindung der Formel (III) unter Ausbildung einer polymeren Verbindung der Formel (I),

dadurch gekennzeichnet, daß in Maßnahme a) als Alkohol sekundäre und tertiäre Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

Bevorzugt steht der Rest X für eine Abgangsgruppe wie Halogen, -O-Tosylat, -O-Mesylat oder -O-trifluoracetat.

In der Formel (I) steht p für para in Bezug auf die beiden Methylenreste $-\text{CH}_2-$ beiderseits des Restes Ar .

Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) in denen Ar für die Struktureinheit



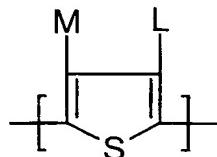
worin

R^6 , R^7 gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen Ar die vorstehende Bedeutung hat und R^6 und R^7 unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl, der durch ein oder mehrere, verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit bis zu 20 C-Atomen substituiert sein kann, steht.
Bevorzugt steht R^5 für n-, i-, s-, t-Butyl, i-Pentyl, Octyl, 3,6,9,-trioxadecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Chlorethyl, besonders bevorzugt n-Butyl und n-Octyl.

Gleichermaßen bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) in denen Ar für die Struktureinheit



worin

M, L gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die

vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, oder M und L gemeinsam eine Brücke mit mindestens 4 Brückengliedern, die auch ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten können.

Die Herstellung der monomeren Verbindungen der Formel (II) ist in der deutschen Patentanmeldung 19840943.5 beschrieben.

- Bei den erfindungsgemäß eingesetzten sekundären und/oder tertiären Alkoholen handelt es sich insbesondere um Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen deren Siedepunkt bei Normaldruck < 300°C ist. Besonderes bevorzugt werden s-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2,3-Butandiol, 2-Octanol, 3-Octanol, 2-Methyl-2-hexanol, 2-Methyl-3-hexanol, 5-Methyl-2-hexanol, Cyclohexanol, Regio- und Stereo-Isomere des Methylcyclohexanols, 1-Methylcyclohexanol, t-Butanol, 2-Phenyl-2-propanol wobei häufig auch Gemische vorteilhaft sind, insbesondere dann, wenn wie bei t-Butanol, das reine Lösungsmittel bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt.
- Die Maßnahme b) kann einerseits ohne Lösungsmittel, z. B. in einem gegossenen und getrockneten Film, oder aber in einer Lösung, d.h. in Gegenwart eines Lösungsmittel ausgeführt werden. Die Art dieses Lösungsmittels kann gewählt werden aus der Gruppe von inerten Lösungsmitteln wie aromatische aromatische Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, Xylole oder Toluol. Als besonders geeignet hat sich Toluol erwiesen. Eine weitere Gruppe von inerten Lösungsmitteln sind Ether, z.B. t-Butylmethylether, Di-n-butylether, oder cyclische Ether, wie Dioxan, Tetrahydropyran, Tetrahydrofuran, Anisol, die besonders geeignet sind. Auch sind Ketone (Aceton, Butanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon), Sulfone (DMSO), Nitrile (Acetonitril, Benzonitril), Ester (Butylacetat, Methylbenzoat), Lactone (Butyrolacton), Amide (DMF, N-Methylformamid) und Lactame (NMP, N-Methylcaprolactam) geeignet. Lösungsmittel mit verschiedenen Funktionalitäten, wie Cyanessigsäureethylester oder 2-Methoxyethylacetat können auch vorteilhaft benutzt werden. Weiterhin bevorzugt sind die unter Maßnahme a) aufgeführten speziellen Alkohole. Selbst polar-protische Lösungsmittel, wie n-Butanol, n-Propanol, Ethanol, Methanol oder Wasser lassen sich vorteilhaft einsetzen.

Häufig lassen sich auch Gemische der oben genannten Lösungsmittel vorteilhaft verwenden, wobei homogen mischbare Lösungsmittel besonders bevorzugt sind. In

einer wirtschaftlich besonders attraktiven Ausführungsform wird die Maßnahme b) in situ ausgeführt, d. h. im selben Lösungsmittel in dem auch Maßnahme a) durchgeführt wird, wobei gegebenenfalls die Konzentration durch Einengen oder Verdünnen verändert werden kann.

5

Der Druck während beider Reaktionsschritte ist von untergeordneter Bedeutung und richtet sich vor allem nach dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei der gewählten Temperatur.

10

Bei Maßnahme a) und b) ist durch Inertisieren mit einem Inertgas, wie Stickstoff oder Argon auf den Ausschluß von Sauerstoff zu achten.

15

Für die Maßnahme a) geeignete Basen sind anorganische oder organische Basen. Geeignete anorganische Basen sind NaOH, KOH und LiOH. Geeignete organische Basen sind sterisch gehinderte, wie Lithiumdiisopropylamid (LDA), Natrium-trimethylsilanoat, Bis(trimethylsilyl)kaliumamid, insbesondere jedoch Alkali-tert. Butanolate, wie KOtBu, NaOtBu und die Na- oder K-Alkoholate, der als Lösungsmittel verwendeten Alkohole. Das kommerziell verfügbare NaOtBu liefert besonders gute Ergebnisse.

20

25

Die eingesetzte Menge an Base kann stark variieren, wobei pro Mol Monomer der Formel (II) bis zu 8 Äquivalente an Base eingesetzt werden können. Bevorzugt werden jedoch pro Mol Monomer der Formel (II) 0,85 bis 1,6 Äquivalente Base, insbesondere 0,95 bis 1,05 Äquivalente, eingesetzt. Dieses Verhältnis erweist sich als besonders vorteilhaft, da eine übermäßige Menge an Base zum Teil nur mit erheblichem Aufwand aus dem Endprodukt entfernt werden kann.

30

Reaktionstemperaturen und -zeiten für die Maßnahme b) lassen sich über einen weiten Bereich variieren, wobei generell bei einer kürzeren Reaktionszeit eine höhere Temperatur zu wählen ist. Bei Temperaturen bis +200°C sind die Reaktionszeiten zwischen 5 min und 48 h zu wählen. Bevorzugt sind Temperaturen größer 60°C, besonders bevorzugt wird bei der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels eliminiert.

35

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausbeuten an Verbindungen der Formel (I) bezogen auf eingesetztes Monomer der Formel (II) beträchtlich gesteigert und betragen mehr als 80%, vorzugsweise sogar mehr als 85% der Theorie.

Beispiele

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Molekulargewichte wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF
gegen Polystyrolstandards (PS) bestimmt.

Beispiel 1

Polymerisation von 4-(Octylsulfinylmethyl)-3-methoxy-6-(3,7-dimethyloctyloxy)benzylchlorid und 4-(Octylsulfinylmethyl)-6-methoxy-3-(3,7-dimethyloctyloxy)benzylchlorid zu Precursor-Polymeren

2 mmol des Monomeren in 14 ml s-Butanol wurden durch einstündiges Einleiten von Stickstoff entgast. Eine Lösung oder Aufschlämmung von Natrium t-butanolat (0.25 g, 2.6 mmol) in 6 ml s-Butanol wurde auf einmal zugegeben. Eine Stunde später wurde die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren in 200 ml Eiswasser getropft. Die Mischung wurde mit 1 n Salzsäure neutralisiert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Nach Aufkonzentrierung im Vakuum wird das Rohprodukt in 12.5 g Chloroform aufgenommen und die Lösung in 125 g eines Fällmittels, d.h. Mischung aus *n*-Hexan und Diethylether (1:1, w/w), getropft. Das ausgefallene Precursorpolymer wird abgesaugt, mit dem Fällmittel nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute war praktisch quantitativ .

GPC: $\bar{M}_w = 307.000$, Polydispersität 2.1

Konversion des Precursorpolymeren:

Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)phenylen-1,4-vinylen-co-5-methoxy-2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenylen-1,4-vinylen]

Das Precursorpolymer wurde 3 h in 50 ml Toluol (110°C) zum Rückfluß erhitzt. Nach Ausfällen in 300 ml Methanol werden 3.6 g des konjugierten Polymeren erhalten. Ausbeute 98 % bezogen auf eingesetztes Monomer in Beispiel 1.

GPC: $\bar{M}_w = 560.000$, Polydispersität 3.8

Vergleichsbeispiel 1

2 g (4,6 mmol) einer 1:1 Mischung der Isomeren

α-Chlor- α'-n-butylsulfinyl-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-xylol und α-Chlor- α'-n-butylsulfinyl-2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-xylol wurden in 25 ml NMP gelöst und die Lösung während einer Stunde mit Stickstoff gespült. 0.468 g (4.87 mmol, 1.05 eq.) NaOtBu wurden in 20 ml s-BuOH gelöst und die Lösung während einer Stunde mit Stickstoff gespült. Die NaOtBu Lösung wurde bei 23°C zur Lösung des Monomeren

zugesetzt. Eine Stunde danach wurde die Mischung in 100 ml H₂O gegeben und mit 0.1 n HCl neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt: 0.36 g des rohen intensiv gelben Precursorpolymeren wurden erhalten.

5

Konversion des Precursorpolymeren

Durch Erhitzen in 50 ml siedendem Toluol (110°C, 3 h) und Ausfällen in 300 ml

Methanol wurden 0.28 g (14 %) des konjugierten Polymeren erhalten.

GPC: $\overline{M}_w = 654.000$, PD = 5.3.

10

Beispiel 2

7 g (0.0162 mol) einer 1:1 Mischung der Isomeren

α-Chlor- α'-n-butylsulfinyl-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-xylol und α-Chlor- α'-n-butylsulfinyl-2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-xylol wurden in 60 ml s-BuOH in einem 250 ml Dreihalskolben gelöst und mit Stickstoff gespült. Eine ebenso sauerstofffreie Lösung von 2.04 g NaOtBu (0.0214 mol) in 60 ml s-BuOH wurde bei 23°C zur Lösung zugesetzt, und nach einer Stunde die Lösung in 300 ml H₂O eingetropft. Nach Neutralisieren mit 0.1 n HCl wurde die wäßrige Phase mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die org. Phase wurde über MgSO₄, im Vakuum konzentriert, wobei 6 g (0,0151 mmol = 93 %) des Precursor-Polymeren erhalten wurden.

GPC: $M_p = 2.18 \cdot 10^5$; $\overline{M}_w = 3.07 \cdot 10^5$; $\overline{M}_n = 1.47 \cdot 10^5$; PD = 2.08.

Konversion des Precursorpolymeren

Nach 3 h Behandeln in 50 ml siedendem Toluol (110°C) und Ausfällen in 300 ml

25 Methanol wurden 3.9 g (0,0135 mol = 83 %) des konjugierten Polymers erhalten.

GPC: $M_p = 4.42 \cdot 10^5$; $\overline{M}_w = 5.60 \cdot 10^5$; $\overline{M}_n = 1.47 \cdot 10^5$; D = 3.80.

Beispiel 3-5 und Vergleichsbeispiele 2-11

Polymerisation von α-Chlor-α'-octylsulfinyl-p-xylol

30 2 mmol des Monomeren wurden in 14 ml eines Lösungsmittels gelöst, und durch einstündiges Einleiten von Stickstoff entgast. Eine ebenso bei 30°C entgaste Lösung oder Aufschämmung von Natrium t-butanolat (0.25 g, 2.6 mmol) in 6 ml desselben Lösungsmittels wurde bei 30°C auf einmal zugegeben. Eine Stunde später wurde die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren in 200 ml Eiswasser getropft. Die Mischung wurde mit 1 n Salzsäure neutralisiert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Nach Aufkonzentrierung im Vakuum wird das Rohprodukt in 12.5 g Chloroform aufgenommen und die Lösung in 125 g eines Fällmittels, d.h. Mischung aus n-Hexan und Diethylether (1:1, w/w), getropft. Das ausgefallene Precursorpolymer wird

abgesaugt, mit dem Fällmittel nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Beispiel	Lösungs-mittel	Ausbeute Precursor-Polymer (%)	Nichtpolymere Produkte (%)	$\bar{M}_w \times 10^3$	PD
Vergl. 2	CH ₂ Cl ₂	76	12	350	2.4
Vergl. 3	THF	81	12	735	3.9
Vergl. 4	DMSO	49	41	475	4.0
Vergl. 5	MMF	28	69	780	3.0
Beisp. 3	s-BuOH	88	8	238	2.0

MMF = Monomethylformamid

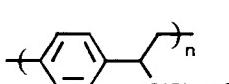
5

Beispiel	Lösungs-mittel	Ausbeute Precursor-Polymer (%)	Nichtpolymere Produkte (%)	$\bar{M}_w \times 10^3$	PD
Vergl. 6	MeOH	0	100	--	--
Vergl. 7	EtOH	11	87	104	1.7
Vergl. 8	n-PrOH	30	62	118	1.7
Vergl. 9	n-BuOH	28	65	104	1.7
Vergl. 10	n-PentOH	42	56	84	1.7
Vergl. 11	i-PrOH	21	78	437	2.3
Bsp 4	t-BuOH	89	4	225	2.1
Bsp 5	s-PentOH	89	5	296	2.4

Beispiele 6-12

10

Polymerisation von verschiedenen α -Chlor- α' -alkylsulfinyl-p-xylo in s-Butanol unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

		Precursor-Polymer Ausbeute (%)	$\bar{M}_w \times 10^3$	PD
Beispiel 6	R = n-Butyl	82	540	2.5
Beispiel 7	R = n-Octyl	88	238	2.0
Beispiel 8	R = i-Butyl	82	280	2.2
Beispiel 9	R = i-Pentyl	83	500	2.3
Beispiel 10	R = s-Bu	78	260	2.2
Beispiel 11	R = t-Bu	77	42	1.9
Beispiel 12	R = 	> 49 ^{b)}	435	2.2

b) Ausbeute: 80 % vor Ausfällung. Angabe bezieht sich auf isoliertes Polymer. Reste finden sich in der Flotte

5 Beispiel 13-14 und Vergleichsbeispiel 12-15

Polymerisation von α -Chlor- α' -n-butylsulfinyl-2,5-dimethyl-p-xylol unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

	Lösungsmittel	T (°C)	Äq. Base	$\bar{M}_w \times 10^3$	PD	Ausbeute (%)
Vergl. 12	Monomethylformamid (MMF)	20	1.3	620	2.9	25
Vergl. 13	MMF : CH ₂ Cl ₂ (3:2)	20	1.3	632	2.6	25
Vergl. 14	Formamid : THF (3:1)	20	1.3	390	2.4	20
Vergl. 15	NMP	-10	1.3	192	1.9	55
Bsp. 13	t-Butanol	20	1.3	177	1.9	85
Bsp. 14	s-Butanol	20	1.3	773	2.6	90

Beispiel 15 und Vergleichsbeispiel 16-17

Polymerisation von α -Chlor- α' -n-butylsulfinyl-2,5-dimethoxy-p-xylol
unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

5

	Lösungsmittel	T (°C)	äq. Base	\bar{M}_w (x 10 ³)	PD	Ausbeute (%)
Vergl. 16	MMF	20	1.3	267	1,8	35
Vergl. 17	NMP	-10	1.3	90	1.7	30
Bsp. 15	s-Butanol	20	1.3	133	1.9	75

Beispiel 16

Polymerisation von α -Chlor- α' -n-butylsulfinyl-2,5-chlor-p-xylol
unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

10

Bei T = 20°C wurden 65 % des entsprechenden Precursorpolymeren mit 1,3 Basenäquivalenten erhalten, das in der GPC ein Mw von 678.000 g/mol und eine PD von 3,3 aufwies.

15

Beispiel 17

Polymerisation von α -Chlor- α' -butylsulfinyl-p-xylol

10.2 g (0.106 mol) NaOtBu gelöst in 240 ml s-Butanol wurde in einem Guß zu einer mechanisch gerührten Lösung von 20 g (0.082 mol) α -Chlor- α' -butylsulfinyl-p-xylol in 570 ml s-Butanol gegossen. Nach weiteren 60 min Rühren wird die Mischung in 1,5 l Eiswasser eingegossen, mit 1 n HCl neutralisiert und mit CHCl₃ extrahiert. Dieses wurde i.V. abdestilliert, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und in Diethylether ausgefällt.

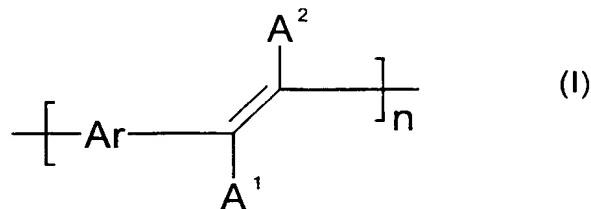
Der im Vakuum getrocknete, weiße Feststoff ergibt 14.7 g (86 %) Precursor-Polymer.

25

Ein Lagerversuch im Tiefkühlschrank bei -18°C ergab keine Verfärbung, keine Gewichtsveränderung und keine Geruchsbelästigung.

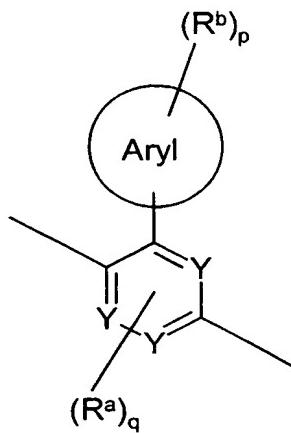
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren der Formel (I)



worin Ar die Bedeutung Ar¹ und/oder Ar² annehmen kann und

Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₃-C₂₀-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann, bedeutet,
Ar² für einen Rest der Formel



steht bei dem

Y gleich oder verschieden, CH oder N;

Aryl eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R^a, R^b gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, CN, F, Cl oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R^a substituiert sein kann;

R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H bedeuten

A^- ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

q 0, 1 oder 2;

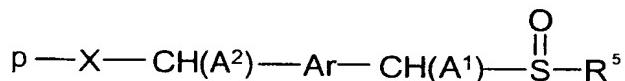
p 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeutet,

A^1, A^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen C₁ bis C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten

n 5 bis 50000 bedeutet

umfassend die Maßnahmen

a) Umsetzung von mindestens einem Monomeren der Formel (II)



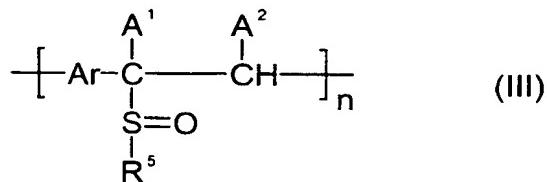
worin

Ar die unter Formel (I) genannte Bedeutung hat,

X eine Abgangsgruppe, und

R^5 ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl oder ein C₁-C₄-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten kann, bedeutet,

mit einer Base in Gegenwart eines Alkohols als Lösungsmittels zur Verbindung der Formel (III)

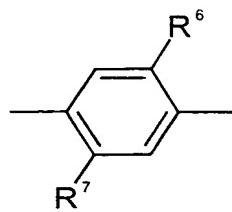


worin Ar, A¹, A², R⁵ und n die vorstehende Bedeutung haben,

b) Erwärmen der Verbindung der Formel (III) unter Ausbildung einer polymeren Verbindung der Formel (I)

dadurch gekennzeichnet, daß in Maßnahme a) als Alkohol sekundäre und tertiäre Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

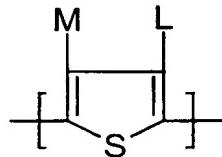
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen der Formel (I) um solche handelt, bei denen Ar für die Struktureinheit



worin

R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder
Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder
Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die
vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können,
Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester
mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den
Verbindungen der Formel (I) um solche handelt, bei denen Ar für die Struktureinheit



worin

M, L gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder
Alkoxy-Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder
Alkoxy-Rest mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die
vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können,
Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester
mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, oder M und L gemeinsam eine Brücke
20 mit mindestens 4 Brückengliedern, die auch ein oder mehrere Heteroatome,
insbesondere Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten können.

- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
ein sekundärer und/oder tertiärer Alkohol eingesetzt wird, dessen Siedepunkt bei
Normaldruck < 300°C ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol
s-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol,
2,3-Butandiol, 2-Octanol, 3-Octanol, 2-Methyl-2-hexanol, 2-Methyl-3-hexanol,
5-Methyl-2-hexanol, Cyclohexanol, Regio- und Stereo-Isomere des
Methylcyclohexanols, 1-Methylcyclohexanol, t-Butanol, 2-Phenyl-2-propanol oder
Gemische derselben eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/08830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G61/02 C08G61/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 705 857 A (HOECHST AG) 10 April 1996 (1996-04-10) page 8, line 19 - line 20 Y page 10, line 13	1-3
Y	ISSARIS A ET AL: "Polymerization of a p-quinodimethane derivative to a precursor of poly(p-phenylene vinylene)—indications for a free radical mechanism" POLYMER, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., vol. 38, no. 10, 1 May 1997 (1997-05-01), pages 2571-2574, XP004059760 ISSN: 0032-3861 page 2571, column 2, line 23 - line 26	1-5
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

24 February 2000

07/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paalman, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08830

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VANDERZANDE D J ET AL: "A GENERAL APPROACH TO PRECURSORS FOR POLY(ARYLENE VINYLENE) DERIVATIVES: MECHANISM, SCOPE AND MODIFICATIONS" MACROMOLECULAR SYMPOSIA, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 125, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 189-203, XP000738960 ISSN: 1022-1360 page 195; table II	1-5
A	WO 91 15534 A (ALLIED SIGNAL INC) 17 October 1991 (1991-10-17) page 23, line 24	1-5
A	US 4 766 198 A (HARPER KEVIN ET AL) 23 August 1988 (1988-08-23) column 4, line 63 - line 64	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08830

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0705857 A	10-04-1996	DE	69514604 D		24-02-2000
		JP	8113629 A		07-05-1996
		US	5763539 A		09-06-1998
WO 9115534 A	17-10-1991	NONE			
US 4766198 A	23-08-1988	AT	49770 T		15-02-1990
		CA	1265295 A		30-01-1990
		EP	0182548 A		28-05-1986
		JP	61148231 A		05-07-1986
		US	4808681 A		28-02-1989

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Formular Nr. 1a des Altenzeichens

PCT/EP 99/08830

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G61/02 C08G61/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 705 857 A (HOECHST AG) 10. April 1996 (1996-04-10) Seite 8, Zeile 19 – Zeile 20	1-3
Y	Seite 10, Zeile 13	1-5
Y	ISSARIS A ET AL: "Polymerization of a p-quinodimethane derivative to a precursor of poly(p-phenylene vinylene)—indications for a free radical mechanism" POLYMER, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., Bd. 38, Nr. 10, 1. Mai 1997 (1997-05-01), Seiten 2571-2574, XP004059760 ISSN: 0032-3861 Seite 2571, Spalte 2, Zeile 23 – Zeile 26	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetilgt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Abendeedatum des Internationalen Recherchenberichts

24. Februar 2000

07/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paalman, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 99/08830
Internationales Aktenzeichen

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	VANDERZANDE D J ET AL: "A GENERAL APPROACH TO PRECURSORS FOR POLY(ARYLENE VINYLENE) DERIVATIVES: MECHANISM, SCOPE AND MODIFICATIONS" MACROMOLECULAR SYMPOSIA, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, Bd. 125, 1. Januar 1998 (1998-01-01), Seiten 189-203, XP000738960 ISSN: 1022-1360 Seite 195; Tabelle II	1-5
A	WO 91 15534 A (ALLIED SIGNAL INC) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) Seite 23, Zeile 24	1-5
A	US 4 766 198 A (HARPER KEVIN ET AL) 23. August 1988 (1988-08-23) Spalte 4, Zeile 63 – Zeile 64	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Sternchen=liches Aktenzeichen

PCT/EP 99/08830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 0705857 A	10-04-1996	DE	69514604 D		24-02-2000
		JP	8113629 A		07-05-1996
		US	5763539 A		09-06-1998
WO 9115534 A	17-10-1991	KEINE			
US 4766198 A	23-08-1988	AT	49770 T		15-02-1990
		CA	1265295 A		30-01-1990
		EP	0182548 A		28-05-1986
		JP	61148231 A		05-07-1986
		US	4808681 A		28-02-1989